I. Zur Kenntnis der Methylchinoxaline.
II. Synthese des Tetramethylchrysanilins.

Inaugural-Dissertation

zur

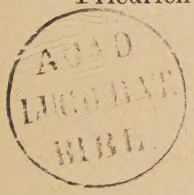
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen



vorgelegt von

Edgar Schmidt
aus Wien.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 1909.

Erlangen 1909.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Professor Dr. E. Wiedemann.

Meinem lieben Vater.

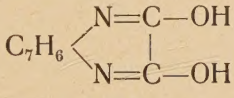
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543502_0033

I. Zur Kenntnis der Chinoxaline.

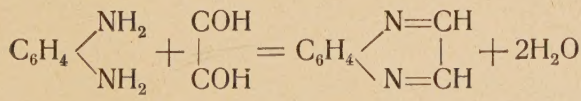
Im Jahre 1884 ist es O. Hinsberg im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen gelungen (Ber. XVII, 319), eine neue Körperklasse zu finden, der er den Namen Chinoxaline erteilte.

Den ersten derartigen Körper erhielt er durch Kondensation von Oxalsäure mit m-p-Toluylendiamin und er gab ihm die Konstitution



Er hoffte durch Reduktion daraus eine sauerstoffreie Base zu erhalten, was ihm aber auf diesem Wege nicht gelang.

Inzwischen hatte er eine andere synthetische Methode gefunden, die ihm die sauerstoffreie Base und ihre Homologen in glatter Weise lieferte, nämlich die Kondensation aromatischer o-Diamine mit Glyoxal. Z. B.:



Diese Base stellt das einfachste Chinoxalin dar.

Er sprach schon damals die Vermutung aus, dass alle 1,2 Diketone dieser Reaktion fähig seien.

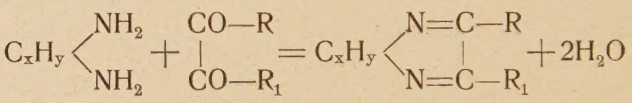
Er erhielt das Chinoxalin als bei 27° schmelzende Krystalle, während er das Toluchinoxalin, das er auch damals darstellte, als eine schwach gelbe Flüssigkeit be-

schreibt, die bei —10° noch nicht erstarrt und an der Luft allmählich dunkler wird, was ich hier erwähne, weil ich ähnliche Eigenschaften bei dem noch nicht dargestellten Methylchinoxalin gefunden habe.

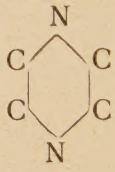
Mit Hilfe der genannten Reaktion stellte er nun eine Reihe von Homologen des Chinoxalins dar, über die er in den Berichten XVII, 318, XVIII, 1228 und 2870 und XIX, 483 und 1253 Mitteilung machte.

Diese Berichte fasste er 1886 in einer Abhandlung zusammen, die in Liebigs Annalen 237 S. 327 erschien.

Er führt darin aus, dass nach einer fast allgemeinen Reaktion, aus aromatischen o-Diaminen und o-Dicarbonylverbindungen:



Körper entstehen, die sämtlich den Ring



enthalten.

Ferner könnten an Stelle der o-Dicarbonylverbindungen auch α-Chlorcarbonylverbindungen treten.

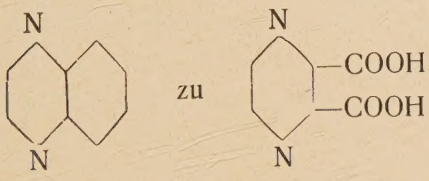
Durch Einwirkung von Glyoxal, von α-Diketonen und α-halogensubstituierten Ketonen auf aromatische o-Diamine entstehen hierbei sauerstoffreie, bei Anwendung von Oxalsäure und α-Ketonsäuren sauerstoffhaltige Chinoxaline.

Ferner wurde die aus o-Chinonen und o-Diaminen entstehende Körperklasse, die sich von den übrigen Körpern dieser Gattung durch Mittelständigkeit des Ketinringes (zwischen zwei Benzolkernen) unterscheidet, ent-

gegen dem früheren Gebrauch ausgeschieden und als Azine bezeichnet.

Als besondere Eigenschaft der Chinoxaline wird ihre Beständigkeit gegen Oxydationsmittel bezeichnet. Beim Kochen der Base mit starker HNO_3 entstehe ein Nitroprodukt. $K_2Cr_2O_7$ wirke gar nicht ein.

Inzwischen ist es aber in neuester Zeit S. Gabriel und A. Sonn (Ber. XXXX, 4850) gelungen, durch Anwendung von Chamäleon:



zu oxydieren.

Chinoxalin 2,3 Pyrazindicarbonsäure

Weniger beständig ist nach Hinsberg das Chinoxalin gegen reduzierende Agentien.

Salpetrige Säure dagegen verändert die Base der tertiären Natur der beiden N-atome entsprechend nicht.

Im Jahre 1887 berichtete H. v. Pechmann in einer Arbeit: Zur Kenntnis der Isonitrosoverbindungen, über die Darstellung des Methyltoluchinoxalins durch Erwärmen einer glyoxalhaltigen Flüssigkeit mit Toluylendiamin (Ber. XX, 2544) und erwähnte nebenbei, dass dieses Kondensationsprodukt auch bei der Einwirkung von Nitrosoaceton auf Toluylendiamin entstehe und fügt bei, dass diese Bildungsweise der Chinoxaline auf einer allgemeinen Reaktion der α-Nitrosoketone zu beruhen scheine.

Später fanden O. Fischer und F. Römer anlässlich der Synthese von Phenylchinoxalinen, wobei sie erst Bromacetophenon mit Orthodiaminen kondensierten, dass die Kondensation auch bei Anwendung von Iso-

nitroso-acetophenon ganz glatt vor sich gehe. (Ber. XXXXI, 2350.)

Es gelang ihnen ferner mit Hilfe der salzsauren Salze aus den von ihnen dargestellten Chinoxalinen die theoretisch vorauszusehenden beiden Isomere zu isolieren.

Herr Professor Dr. Otto Fischer erteilte mir nun den Auftrag, die Einwirkung von Isonitrosoaceton auf o-Naphtylendiamin, auf o-Toluylen- und o-Phenylendiamin, sowie auf 4 Nitro-phenylendiamin zu studieren. (vide Experimenteller Teil.)

Experimenteller Teil.

Methyl-naphto-chinoxalin.

Bei der Darstellung dieses Chinoxalins verwandte ich analog der von O. Fischer und F. Römer durchgeführten Synthese der Phenylchinoxaline Isonitrosoketon, indem ich Isonitrosoaceton mit o-Phenylen-diamin in Reaktion brachte.

Zur Darstellung des Isonitrosoacetons wurden 45 g Acetessigester in 800 ccm H_2O und 21 g KOH gelöst und nach Zugabe von 25 g $NaNO_2$ in 100 ccm H_2O 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde, der Vorschrift (Beilstein I, 991) entsprechend mit Salzsäure angesäuert, mit KOH wieder alkalisch gemacht und hierauf unter Wasserkühlung mit HCl die Ketonspaltung durchgeführt, die unter starker CO_2-Entwicklung vor sich ging.

Dann wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand — ein braunes Oel — der Krystallisation überlassen. Diese trat meist spontan ein, manchmal wurde sie durch Impfen beschleunigt und lieferte das Isonitrosoaceton in weissen Blättchen, die anfangs auf Thontellern verstrichen und so von dem anhaftenden Oele befreit wurden. Dabei ging aber viel verloren, so dass ich später lieber die Krystallmasse mit Petroläther vermischt absaugte, wobei ich nach wiederholtem Auswaschen mit Petroläther ein sehr reines Produkt in viel besserer Ausbeute (ca. 12 g) erhielt.

Ein Versuch, das Isonitrosoaceton nach Claisen (Berichte XX, 252) aus Aceton und Amylnitrit darzustellen, lieferte keine gute Ausbeute.

Zum Zwecke der Darstellung von o-Naphtylendiamin wurde zunächst Benzol-azo-β-Naphtylamin nach Beilst. IV, 1392 (Lawson) dargestellt und dieses nach der Angabe in den Berichten XXII, 1376 zu o-Naphtylendiamin weiter verarbeitet.

Abweichend von der Litteraturangabe wurde aber die Reaktionsflüssigkeit nicht in verdünnte H_2SO_4, sondern in conc. HCl einfiltriert, weil das salzsaure Salz für die beabsichtigte Kondensation direkt zu verwenden ist.

Da das so entstandene Salz sonst schwierig zu trocknen ist, wurde es mit einer Mischung von absolutem Alkohol und absolutem Aether angerührt, abgesaugt und dann über NaOH und H_2SO_4 getrocknet.

Kondensation von Isonitrosoaceton mit o-Naphtylendiamin.

7 g salzsaures Naphtylendiamin wurden mit 3 g Isonitrosoaceton und 8 g Natriumacetat in 200 ccm absol. Alkohol gelöst und etwa 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Da die Abscheidung nach dem Erkalten und auch nach Einengen der Lösung sich als NaCl erwies, wurde der Alkohol mit Wasserdampf überdestilliert und bald zeigten Geruch sowie eine dem Petroleum ähnliche Fluorescenz, dass Chinoxalin übergegangen war. Hierauf wurde der Kolbeninhalt stark alkalisch gemacht, weiter mit Wasserdampf destilliert, wobei das Produkt aus der alkalischen Brühe reichlicher überging und im Destillat flockige Abscheidungen von Methyl-naphto-chinoxalin ergab, die auf dem Filter gesammelt und getrocknet wurde.

Die Ausbeute betrug 2,5 g.

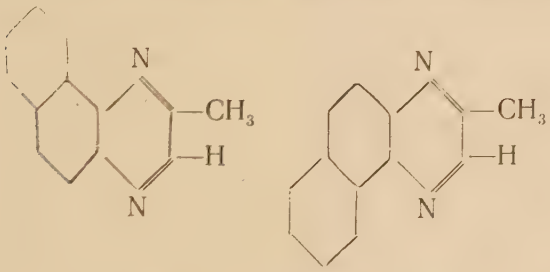
Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther zeigte sich der F. P. 79—80, ganz unscharf, was auf das Vorhandensein zweier Isomeren schliessen liess.

Analyse: 0,1508 g Substanz
19,7 ccm N (17° 742,5 mm)
Ber.: 14,4% N Gef.: 14,58% N.

Das Material einer zweiten Darstellung ergab: 0,1665 g Substanz.

0,4924 g CO_2 0,0803 g H_2O
Ber.: % 80,41 Gef.: 80,66
% H 5,15 5,39

Trennung der beiden isomeren α und β-Methyl-naphto-chinoxaline.



α) β)

Der Versuch, die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation zu isolieren, ergab nur eine rohe Trennung.

Daher wurde die weitere Trennung mit Hilfe der Pikrate durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die beiden Krystallisationen gesondert in Alkohol gelöst und in der Hitze mit 50prozentiger alkoholischer Lösung von überschüssiger Pikrinsäure versetzt.

Nach dem Erkalten krystallisierten aus der einen Lösung zu Büscheln vereinigte gelbe Nadeln, aus der andern gleichgefärbte, vereinzelte Nadeln. Letztere zeigten höheren F. P. als erstere, beide aber noch unscharf.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren ergab sich für das eine Isomere der scharfe F. P. 162—163°, das andere wurde auch aus Benzol umkrystallisiert und begann dann bei 179° zu erweichen und schmolz scharf bei 181°.

Analyse: 0,1330 g Substanz 0,2670 g CO_2
0,0419 g H_2O.

Ber.: 53,9% C Gef.: 54,75% C
3,08 „ H 3,52 „ H

und 0,1251 g Substanz
0,2485 g CO_2 0,0373 g H_2O

Ber.: 53,9% C Gef.: 54,17% C
3,08 „ H 3,34 „ H

Demnach ergiebt sich 1 Mol. Pikrinsäure auf 1 Mol. Chinoxalin.

Darstellung der Basen aus den Pikraten.

Die beiden analysierten Pikrate wurden gesondert in verdünntem Alkohol gelöst, mit viel NH_3 versetzt und nach Vollendung der Krystallisation filtriert.

Das höher schmelzende Chinoxalin zeigte längere, das niedriger schmelzende kürzere, weisse, seidenglänzende Nädelchen.

Die Schmelzpunkte waren noch unscharf.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther erhielt ich lange, glänzende, etwas gelbliche Nadeln vom scharfen F. P. 95—96°, und rein weisse, zu strahlenförmigen Warzen vereinigte, Nädelchen vom F. P. 83—85°.

Von Salzen wurde das salzsaure Salz dargestellt; es wurde etwas Chinoxalin (Gemenge beider Isomeren) in Alkohol gelöst und mit 50%iger HCl versetzt. Nach einiger Zeit krystallisierten daraus gelbe, concentrisch

gruppierte Nädelchen, die sich ab 180° zersetzten und gegen 200° schmolzen.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu der 50% salzsauren Lösung krystallisierten gelbe, federförmig vereinigte Nädelchen, ein schwer lösliches Goldsalz, das von ca. 150° ab sich zersetzt.

Ein auf gleiche Weise dargestelltes Platinsalz krystallisiert in Prismen, zersetzt sich ab 252° und ist bei 340° noch nicht geschmolzen.

Kondensation von Isonitrosoaceton mit o-Toluylen-Diamin (1:3:4).

12 g Isonitrosoaceton wurden mit 17 g Toluylen-Diamin in 250 ccm absol. Alkohol eine Stunde lang gekocht und hierauf in gleicher Weise wie bei dem Methylnaphtochinoxalin die Lösung eingeengt und nach Abblasen des Alkohols das entstandene Methyl-Tolu-chinoxalin mit Wasserdampf übergetrieben. Dieses scheidet sich hierbei zum Unterschiede vom Naphtochinoxalin erst nach Zusatz von Alkali zum Destillat als weisse Trübung ab. Die Flüssigkeit ist gelb, bei längerem Stehen rot gefärbt.

Wegen der verhältnismässig grossen Löslichkeit war ein direktes Abfiltrieren wie bei dem Naphtochinoxalin nicht möglich. Es wurde deshalb mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert, und der Rückstand aus einem Destillierkölbchen ohne Kühlrohr direkt in ein tariertes Kölbchen destilliert. Zwischen 256 und 257° (734 mm Druck) ging ein gelbes Oel über, das in der Vorlage sofort zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrte.

Ausbeute 13 g. Lebhafter, an Minze erinnernder Geruch.

Die Krystallmasse, die nach mehrtägigem Stehen im verschlossenen Kölbchen eine violettgraue Farbe angenommen hatte, wurde in viel Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 20 g Pikrinsäure in verdünntem Alkohol versetzt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, gelblichrote, undeutliche Nadeln.

F. P. dieser ersten Krystallisation ganz unscharf 155—188°.

Die rotgefärbte Mutterlauge wurde stark eingeengt und nach dem Erkalten erfolgte reichliche Krystallisation, doch stark harzig verunreinigt.

Beide Krystallisationen wurden aus heissem Wasser mit etwas alkoholischer Pikrinsäure umkrystallisiert und ergaben die Schmelzpunkte I. 160—185°, II. 120—125°.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol mit etwas Pikrinsäure ergaben sich die Schmelzpunkte.

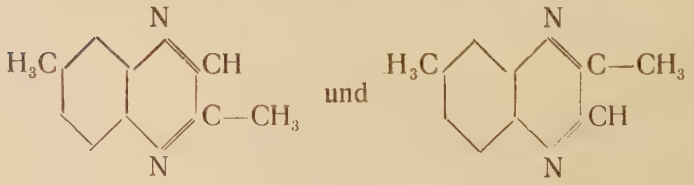
I färbt sich dunkel bei 175°, schwarz bei 180° und zersetzt sich bei 182°.

II. 128—130°.

Analyse: Ang.: 0,1713 g Substanz (F. P. 128—130°)
0,3100 g CO_2 0,0560 g H_2O.

	Ber.:	Gef.:
(für 1 Mol. Pikrinsaure)	49,6 % C	49,36 % C
	3,4 % H	3,66 % H

Darstellung der beiden Isomeren aus den Pikraten.



Zum Zwecke der Rückverwandlung in die Base wurde das niedriger schmelzende Pikrat mit verdünnter

KOH-Lösung kurze Zeit unter Rückfluss erwärmt. Aus der roten Lösung krystallisierten rotgelbe zu Warzen vereinigte Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther rein weiss und vom F. P. 43—44° erhalten wurden.

Das höher schmelzende Pikrat auf gleiche Weise behandelt, ergab nur sehr geringe Ausbeute. Es wurde deshalb eine andere Probe mit festem KOH versetzt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Durch alkalisch Machen, Ausäthern und Abdestillieren des Aethers blieb eine rote Lösung zurück, aus der weisse Krystalle erhalten wurden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther den scharfen F. P. 87° zeigten.

Darstellung von Methylchinoxalin.

8 g Isonitrosoaceton mit 10 g Phenylendiamin wurden in 130 ccm alsolutem Alkohol 4 Stunden unter Rückfluss gekocht.

Hierauf wurde ebenso wie bei beiden vorher beschriebenen Chinoxalinen durch Destillieren mit Wasserdampf, Ausäthern und Verdampfen des Aethers ein dunkles Oel erhalten, das durch Destillation gereinigt wurde.

Bei 238—239° (744 mm) ging ein gelbes Oel über, das in Kältemischung erstarrte, bald aber sich wieder verflüssigte und dunkelbraune Farbe annahm.

Ausbeute 9 g.

Zum Zwecke der Herstellung weiteren Materials wurde die Kondensation auch nach den Angaben von Gabriel Ber. XX, 4850, versucht. 22 g Diamin gaben hierbei mit 18 g Isonitrosoaceton in 13 g Eisessig und Wasser 3 Stunden gekocht und dann wie oben weiterbehandelt, 17 g eines bei 226—230° (p = 733 mm) übergehenden gelben Oeles, das sich dem vorher dargestell-

ten analog verhielt. Die Destillation wurde im H-Strom durchgeführt.

Bei der damals herrschenden tiefen Temperatur (—10°) erstarrte das Oel, als es im Freien aufbewahrt wurde, und durch Auspressen auf gekühlten Thontellern erhielt ich lange, farblose, sehr harte und spröde Nadeln, die aber bald wieder zergingen. Auch nahm das entstehende Oel bald dunklere Farbe an.

Um eine Analyse der Substanz zu bekommen, wurde die Darstellung von Salzen versucht.

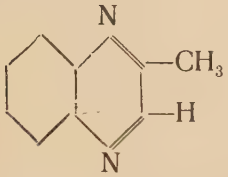
Zunächst wurden 11 g mit 50%iger alkoholischer Lösung der molekularen Menge Pikrinsäure erwärmt; nach dem Erkalten krystallisierten daraus dunkelgrüne Krystalle. Aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisiert, erhielt ich daraus zweierlei: rotgelbe, spiessige Nadeln (F. P. 127—128°) und grüngelbe Prismen, die bei 134° schwarz wurden und bei 137° schmolzen. Da eine mechanische Trennung schwierig erschien und zu wenig Material für Analysen lieferte, wurden abermals 11 g, diesmal mit etwas grösserem Ueberschuss 50%iger alkoholischer Pikrinsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung schwach erwärmt. Nach dem Erkalten erhielt ich daraus ein grünes Krystallpulver, das wiederholt aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Pikrinsäure umkrystallisiert, endlich ein ziemlich gelbes Pikrat vom F. P. 137 (nicht sehr scharf) lieferte.

Analyse: 0,1742 g Substanz
0,2950 g CO_2, 0,0504 g H_2O

Berechn.	46,03 % C	Gef.	46,19 % C
	3,32 % H		3,24 % H

(berechnet für 1 Mol. Pikrinsäure und 1 Krystallwasser.)

Darstellung der Base aus dem Pikrat.



Das analysierte Pikrat wurde mit etwas Wasser und festem Kali versetzt und Wasserdampf durchgeleitet. Nach einiger Zeit trat unter heftiger Reaktion der Geruch von NH_3 auf, woraus auf Zerstörung der Base geschlossen wurde. Die trotzdem durchgeführte Wasserdampfdestillation ergab aber doch, nachdem das Destillat wie oben behandelt worden war, noch eine reichliche Menge dunklen Oeles, das wieder im H-Strome destilliert wurde. Recht konstant bei 233° ging ein gelbes Oel über. Ausbeute 10 g.

Auch diesmal konnte nur vorübergehend, durch Kältemischung, Erstarrung bewirkt werden.

Hierauf wurde versucht, das salzsaure Salz darzustellen.

Als ein Tropfen des Oeles zunächst direkt mit HCl versetzt wurde, erstarrte er zu einer weissen Masse, die aber sofort blaue, an den Rändern rötliche Färbung annahm, um endlich dunkelviolett zu werden. Eine Durchführung der Reaktion in alkoholischer Lösung, dann auch mit alkoholischer HCl verlangsamte zwar das Entstehen der Färbungen, erzielte aber das gleiche Endresultat. Endlich wurde noch ein Tropfen des Oeles in ziemlich viel absol. Alkohol gelöst und mit alkoholischer HCl versetzt. Auf Hinzufügen von absol. Aether erhielt ich so concentrisch gruppierte Nädelchen, die anfangs schwach rosa, bald aber doch wieder violett wurden.

Besser gelang die Darstellung des Eisendoppelsalzes. Hierzu wurde etwas Oel in Alkohol gelöst und rasch mit etwas HCl und Eisenchlorid versetzt. Ich erhielt so gelbe Prismen in guter Ausbeute, die ab 165° zersetzt, bei 172° recht scharf schmolzen.

Es wurde noch das ebenfalls schwer lösliche Quecksilberdoppelsalz dargestellt. Die alkoholische Lösung wurde mit alkoholischer HCl und Sublimat versetzt, worauf weisse Fällung eintrat. Diese wurde durch Kochen gelöst und nach dem Erkalten krystallisierten aus der schwach violett gefärbten Lösung prächtige, lange, weisse, seidenglänzende, weiche Nadeln.

Hiervon wurde eine Quecksilberbestimmung gemacht.

Analyse: Ang.: 0,2409 g Substanz
Gef.: 0,1356 g HgS
Ber.: 48,2% Hg Gef.: 48,50% Hg.

Darstellung von Methyl-nitro-chinoxalin.

Zur Darstellung des für die Kondensation erforderlichen 1,4 Nitrophenylendiamins wurde Acetanilid nitriert, zu Dinitranilin verseift und dieses zu Nitrophenylendiamin reduziert.

Die Nitriersäure wurde durch Zusammengiessen von 500 g rauchender HNO_3 (Sp. G. 1,525) und 400 g H_2SO_4 (Monohydrat) dargestellt.

Hierauf wurden unter guter Kühlung 100 g Acetanilid allmählich eingetragen. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch in Wasser mit viel Eis eingegossen, schied grosse Mengen eines gelben Produktes ab, das aus Alkohol umkrystallisiert 42 g einer etwas rötlichgelben Substanz vom F. P. 118°, statt 120°, lieferte.

Der beim Erwärmen mit Alkohol auftretende Geruch nach Essigäther liess erkennen, dass schon teilweise eine Abspaltung der Acetylgruppe eingetreten war; dies erklärt auch das Höherliegen der Schmelzpunkte des aus der Mutterlauge noch gewonnenen Materials (165—170°, 30 g).

Die drei vereinigten Krystallisationen wurden nach der Vorschrift von Will (Jahresberichte 1871, S. 709) mit Alkohol zu einem Brei angerieben, mit der molekularen Menge KOH, in Alkohol gelöst, versetzt und gekocht. Aus der roten Lösung erhielt ich durch Fällen mit Wasser 2,4 Dinitranilin als grünlich gelbes Pulver in guter Ausbeute.

Aus Essigäther umkrystallisiert, ergab dieses lange, gelbbraune Prismen vom richtigen F. P. 176°.

Zwecks Reduktion wurde nun das äusserst fein gepulverte Dinitranilin, nachdem es mit etwas Alkohol angerieben worden war, in der dreifachen Menge Ammoniak (0,91 Sp. G.) und der siebenfachen Menge heissen Alkohols suspendiert; dann wurde unter häufigem Umschütteln bis zum Eintreten der Lösung H_2S eingeleitet.

Aus der dunkelroten Lösung erhielt ich in guter Ausbeute dunkelrote Nadeln vom F. P. 195—197°.

Kondensation von 4-Nitro-phenylendiamin mit Isonitrosoaceton.

Eine kleine Probe, 5 g Amin und 2,9 g Isonitrosoketon, wurde in 200 ccm Alkohol absol. 4 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich rotblaue Krystalle von undeutlicher Form ab. Der F. P. 195° schien auf unverändertes Ausgangsmaterial zu deuten. Doch widersprach dem der Habitus der Krystalle.

Nun wurde die Kondensation wieder nach dem Vorgange von Gabriel versucht. 5 g Amin und 2,9 g Iso-

nitrosoaceton wurden in 10%iger Essigsäure gelöst und nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade erkalten gelassen. Die grünliche Lösung schied hierbei eine schwarze Masse ab; nach dem Abfiltrieren derselben ergab die eingeengte Lösung wieder schwarze Abscheidung.

Die Mutterlauge wurde mit NH_3 versetzt und die nunmehr gelbrote Lösung ergab eine bräunliche Abscheidung. Ohne zu filtrieren wurde nun unter Zusatz von Kochsalz ausgeäthert, der Aether abdestilliert und die zurückbleibende braune Masse aus Wasser umkrystallisiert. Ich erhielt so 0,5 g schwach rötliche Nadeln, die bei 121° zusammensinterten, bei 125° fast, aber erst bei 150° vollständig geschmolzen waren.

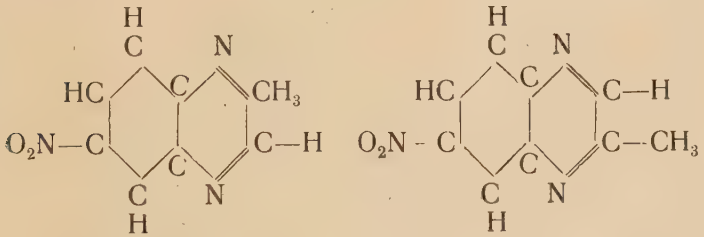
Diese wurden abermals aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisiert und ergaben rein weisse Nadeln, die aber am nächsten Tag wieder schwach gefärbt erschienen. F. P. 125—130°. Sie sind leicht löslich in Toluol und Benzol, umkrystallisierbar aus Ligroine oder viel Petroläther.

Jetzt erst wurde die schwarze Masse, die zuerst auskrystallisiert war, weiter untersucht. Durch Umkrystallisieren aus Wasser mit Thierkohle erhielt ich ein gelbrotes Produkt, dieses wurde wiederholt, erst mit Ligroine, dann mit Petroläther ausgekocht und lieferte wieder schwach rosa gefärbte Nadeln, die vereinigt aus Petroläther umkrystallisiert, rein weisse Nadeln lieferten, die, bei 125° zusammensinternd, zwischen 135° und 147° schmolzen.

Um das starke Erhitzen bei der Kondensation zu vermeiden, wurden bei einer Wiederholung der Operation 10 g Diamin zunächst allein in der Hitze gelöst, die Lösung filtriert und dann erst 5,5 g Isonitrosoaceton zugegeben. Die Lösung wurde aber doch wieder grünlich und ebenso zeigte sich die schwarze Abscheidung.

Diese wurde diesmal direkt mit Ligroine ausgekocht und lieferte so etwas Base. Die Mutterlauge wurde 8mal ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Pottasche und etwas Thierkohle behandelt, der Aether abdestilliert und die zurückbleibende rötliche Masse erst mit Petroläther, dann mit Ligroine ausgekocht. Die Hauptmengen, allerdings auch in sehr geringer Ausbeute, erhielt ich aber immer aus der ersten, schwarzen Abscheidung.

Das bisher erhaltene Material wurde nun gesammelt und damit die Trennung der beiden Isomeren durchgeführt.



In festem Zustande ist das Methyl-Nitrochinoxalin selbst in Aether nicht leicht löslich. In Petroläther noch schwerer und beim Kochen mit nicht zu viel dieses Lösungsmittels geht grösstenteils das niedriger schmelzende Isomere in Lösung.

Durch wiederholtes Auskochen mit Petroläther gelang es so, dem Gemenge den grössten Teil des niedriger schmelzenden Chinoxalins zu entziehen und nach wiederholtem Umkrystallisieren erhielt ich so rein weisse Nädelchen vom F. P. 126—127°. Die Schmelze ist rötlich.

Der Rückstand wurde wiederholt aus Ligroine umkrystallisiert und zeigte schwach grünliche Nädelchen vom F. P. 166—167°. Die Schmelze ist dunkelrot.

Von beiden Chinoxalinen wurden N-Bestimmungen ausgeführt.

Analysen: Angew. 0,1147 g Substanz
23,0 ccm N, p = 744 mm, t = 19°
Ber.: 22,2% N Gef.: 22,4% N
Ang.: 0,0905 g Substanz
18,44 ccm N, p = 737 mm, t = 21°
Ber. 22,2% N Gef.: 22,36% N

Kohlenwasserstoffbestimmung des höher schmelzenden Isomeren:

Angew.: 0,1293 Substanz
0,2704 g CO_2 0,0492 g H_2O
Ber.: 57,14 % C Gef.: 57,04 % C
3,70 „ H 4,25 „ H

Darstellung von Salzen des Methyl-nitro-chinoxalins.

Bei den Versuchen Salze darzustellen, verhielt sich das Methyl-nitro-chinoxalin dem Methylchinoxalin sehr ähnlich. Es traten entweder sofort oder nach kurzer Zeit starke Färbungen des entstehenden Salzes auf, die nur in einem Falle, wieder bei dem Hg-Doppelsalz die Isolierung eines beständigeren Körpers ermöglichten.

Die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, wurde ganz dunkel, fast schwarz.

Auch das salzsaure Salz ist leicht löslich, die Färbungen, die bald auftreten, gehen hierbei bei dem niedriger schmelzenden Isomeren mehr gegen rot, bei dem höher schmelzenden gegen violett.

Zur Darstellung des Quecksilberdoppelsalzes wurde etwas Base (F. P. 125—126°) in absol. Alkohol gelöst und eine kalt gesättigte Lösung von Sublimat zugegeben. Daraus krystallisierte ein weisses Produkt, das äusserlich von der angewandten Base kaum zu unterscheiden ist.

Es zersetzt sich ab 140° und wird bei 155° schwarz.

Aus dem auf gleiche Weise behandelten höher schmelzenden Isomeren erhielt ich prächtige, rein weisse, fächerförmig gruppierte Nadeln.

Diese zersetzen sich ab 155° und werden bei 170° schwarz.

II. Synthese des Tetramethyl-chrysanilins.

Theoretischer Teil.

Das Chrysanilin hat, seit es E. C. Nicholson als Nebenprodukt in der Fuchsinschmelze entdeckte, wegen seiner Schönheit und Echtheit, namentlich auch wegen seiner Verwendbarkeit zu Kombinationsfarben in hohem Grade das Interesse der Farbchemiker erregt und findet heute eine wichtige Verwendung besonders in der Ledergelbfärberei.

Eine erste wissenschaftliche Untersuchung erfuhr es 1862 durch A. W. v. Hofmann, der daraus eine Basis von der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N_3$ isolierte, die er aber noch nicht krystallisiert erhalten konnte.

Er bezeichnete damals diese Base als Chrysanilin und stellte auch 7 Jahre später Methyl-, Aethyl- und Phenylderivate davon dar.

Auch Salze, so das salzsaure Salz wurden von ihm beschrieben. (J. 1862, 346.)

Es sei hier erwähnt, dass im Beilstein Salze von der Zusammensetzung $C_{19}H_{15}N_3 . 2HCl$ oder $C_{19}H_{15}N_3 . 2HNO_3$ als von Hofmann dargestellt beschrieben werden. Es ist dies unrichtig. Die Formel $C_{19}H_{15}N_3$ wurde erst von O. Fischer und seinen Mitarbeitern aufgestellt. Hofmann hatte noch keine Kenntnis davon, dass dem Farbstoffe die Basis $C_{19}H_{15}N_3$ zugrunde liege, er hatte nur das nächst höhere Homologe in Händen.

Durch die Annahme, dass eine Basis von $C_{20}H_{17}N_3$ dem Farbstoffe zugrunde liege, war die Aufhellung der Konstitution des Chrysanilins zunächst erschwert und erst nach einer Reihe vorbereitender Entdeckungen konnte sie mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden.

Nachdem die wissenschaftliche Untersuchung des Chrysanilins eine Weile geruht hatte, wurde infolge der Erkennung der Rosanilinfarbstoffe als Triphenylmethanderivate durch E. und O. Fischer die Aufmerksamkeit von neuem auf diesen Begleiter des Rosanilins in der Fuchsinschmelze gelenkt.

Es gelang auch, aus dem Chrysanilin eine Diazoverbindung darzustellen, die auf die Existenz wenigstens einer Amidogruppe darin zu schliessen gestattete.

Eine nach der Methode von Griess mit der Diazoverbindung ausgeführte Stickstoffbestimmung liess aber auf die Anwesenheit zweier Amidogruppen schliessen.

Als dann durch die Arbeiten von O. Fischer und Chr. Rudolf und O. Fischer und E. Besthorn (Be. 16, 68) das dem Chrysanilin verwandte, neu entdeckte Flavanilin als Chinolinfarbstoff erkannt worden war, schien es wahrscheinlich, dass auch das Chrysanilin dieser Klasse von Farbstoffen angehöre.

O. Fischer und J. Körner (Be. 17, 203 und Ann. 226, 175) gelang es nun, zu beweisen, dass das technische Chrysanilin (Phosphin) aus zwei homologen Farbstoffen besteht, die getrennt werden konnten. Der Farbstoff $C_{19}H_{15}N_3$ liess sich durch die Bisdiazoniumverbindung in Phenylacridin überführen, das also als einfachstes Chrysanilin erkannt wurde.

Dadurch war bewiesen, dass Chrysanilin ein Diamidophenylacridin ist, während das Hofmann'sche

Chrysanilin $C_{20}H_{17}N_3$ als das nächste, im Benzolkern methylierte Homologe zu betrachten ist.

Das Material, das für diese Untersuchungen diente, war aus der rohen Farbbase durch Reinigen über die Benzolverbindung gewonnen worden.

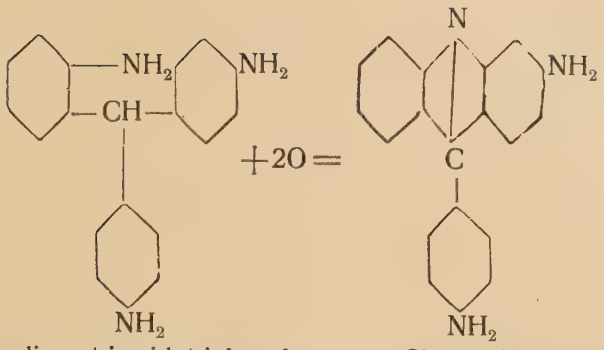
Eine weitere Bestätigung erfuhr die Konstitution des Chrysanilins durch eine in der gleichen Abhandlung beschriebene, neue Synthese.

Edw. Renouf (Be. 16, 1304) hatte auf Veranlassung von O. Fischer aus Orthonitrobenzaldehyd und Anilin eine Substanz erhalten, die er als o-di-p-Triamidotriphenylmethan bezeichnete.

Bei der Oxydation, die er durch Erhitzen des Körpers mit Arsensäure auf 150° durchführte, hatte er einen braunen Farbstoff erhalten.

O. Fischer und G. Körner fanden nun, dass durch Schmelzen des Ortho-di-p-triamidotriphenylmethans mit Arsensäure bei 180—200° Chrysanilin gebildet wird.

Wenn man nicht entgegen aller Erfahrung bei der Bildung der Renouf'schen Base annimmt, dass sich der Orthonitrobenzaldehyd mit Anilin anders als in der Parastellung zur Amidogruppe kondensiert, muss man obige Bezeichnung der Base für richtig erklären, und damit ist auch die Konstitution des Chrysanilins bestätigt, wenn man den Bildungsprozess desselben bei der Oxydation des o-di-p-triamidotriphenylmethans nach O. Fischer folgendermassen annimmt.

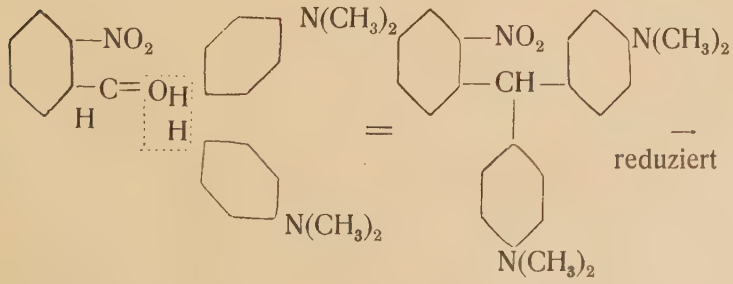


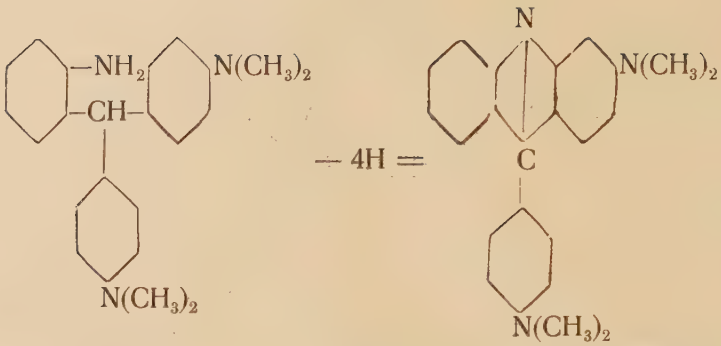
Orthodiparatriamidotriphenylmethan. Chrysanilin.

Damals wurden auch Derivate des Chrysanilins dargestellt, so aus Dimethylanilin und Orthonitrobenzaldehyd ein Gelb mit roter Nüance und die Vermutung ausgesprochen, dass es sich um Tetramethylchrysanilin handle.

Herr Professor Dr. Otto Fischer erteilte mir nun den Auftrag, diese Synthese noch einmal ausführlich zu studieren, nachdem Herr Carl Jacobsen (dessen Dissert. 1909) auf Veranlassung von O. Fischer die Oxydation des o-Aminotetramethyldiaminotriphenylmethans mit HgO als geeignet erkannt hatte.

Die Details der Ausführung der Synthese folgen im experimentellen Teil, ich lasse hier nur die Reaktionsgleichungen folgen:





Als bemerkenswert möchte ich nur noch erwähnen, dass im Gegensatze zu der charakteristischen Schwerlöslichkeit des salpetersauren Salzes des Chrysanilins das Nitrat des Tetramethylchrysanilins als verhältnismässig leicht löslich gefunden wurde.

Experimenteller Teil.

In bekannter Weise, wie bei der Darstellung des Malachitgrüns wurden (nach Ber. 16, 1304) 50 g Orthonitrobenzaldehyd mit 100 g Chlorzink und 130 g Dimethylanilin in einer Porzellanschale 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse wird sofort dunkelbraun, später an der Oberfläche grün, endlich dicklich und grünlich.

Noch warm wurde die Reaktionsmasse, so vollständig als möglich, in einen Rundkolben gebracht und durch Wasserdampf das überschüssige Dimethylanilin abgeblasen.

Nach dem Erkalten bleibt eine zu Klumpen erstarrte, grüngelbe Masse zurück, die nach wiederholtem Decantieren mit Wasser mit Alkohol (von ca. 70%) ausgekocht wurde. Der Rückstand wurde aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Nach eintägigem Stehen hatte sich ein Krystallkuchen abgesetzt, der durch gelindes Erwärmen von der Glaswand abgetrennt, abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wurde. Das so erhaltene o-Nitrotetramethyldiamido-triphenylmethan zeigte zum Teil sehr schön ausgebildete, goldgelbe Prismen.

Es erweicht bei 152° und schmilzt bei 155°. Ausbeute 65 g.

Durch Versetzen der Mutterlauge mit Petroläther erhielt ich noch 10 g in fein krystallisierter Form.

Das Nitroprodukt wurde nun zur Reduktion der Nitro- zur Amidogruppe, in 2 Portionen getrennt, in einem 2 l Rundkolben mit 100 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Wasser und conc. HCl versetzt und löffelweise Zinkstaub unter Eiskühlung zugegeben. Nach Beendigung der Reduktion wurde das Amidoprodukt durch überschüssiges Ammoniak ausgefällt und abgesaugt. Erst rein weiss, wurde es später, namentlich nach dem Trocknen grünlich. Bei dem nun folgenden Umkrystallisieren aus Benzol dauerte es einige Zeit, bis es gelang, die richtigen Bedingungen zu treffen.

Das Rohprodukt wurde mit Benzol ausgekocht und das Zink abfiltriert.

Die mit Glaubersalz getrocknete Lösung wurde eingeengt, es zeigte sich aber noch keine Krystallisation.

Beim Versetzen einer Probe mit Ligroine fiel ein harziges Produkt aus. Aus der Mutterlauge krystallisierten nach weiterer Concentration schöne, gelbe Rosetten. Nun wurden aus der ganzen Portion durch vorsichtiges wiederholtes Versetzen mit Ligroine und jedesmaliges Abfiltrieren des entstandenen Harzes, die störenden harzigen Nebenprodukte entfernt, und durch entsprechendes Regulieren der Concentration 20 g eines schön krystallisierten Produktes erhalten.

Durch Versetzen der Mutterlauge mit Petroläther wurden weitere 13 g erhalten.

Diese 33 g Amidoprodukt wurden mit 400 ccm frisch destilliertem Xylol (S. P. 141—142°) in einem Rundkolben im Oelbade 12 Stunden auf 145—150° erhitzt. Zu Anfang wurden in kleinen Portionen 50 g gelbes HgO allmählich zugefügt, später noch 20 g. Das Quecksilber scheidet sich hierbei als schwarzes Pulver ab und be-

wirkt starkes Stossen. Dann wurde die heisse Lösung durch ein Faltenfilter filtriert, und mit heissem Benzol nachgewaschen.

Die Lösung wurde hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei, wie ich auch bei einer Wiederholung der Darstellung beobachtete, die Base sich anfangs recht schön auszuscheiden scheint. Doch tritt dann sogleich Verharzung ein. Nach Abblasen des Xylols und Benzols bleibt eine hellbraune Masse zurück, die zunächst zur leichteren Isolierung der Base in das salzsaure Salz verwandelt wurde.

Zu diesem Zwecke wurde verdünnte HCl (1:4) zugegeben und die Erhitzung durch Einleiten von Wasserdampf bis zur Lösung fortgesetzt.

Aus der filtrierten roten Lösung krystallisierten nach dem Erkalten gegen 3 g schön rot gefärbte, feine Nädelchen, die wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert über 1 g Analysensubstanz lieferten. Die dabei erhaltenen, nicht so reinen Rückstände wurden später mit zur Darstellung der Base verwendet.

Die Mutterlauge, in der sich die Hauptmenge befinden musste, wurde mit viel Kochsalz versetzt und stark eingeengt, doch gelang es auf diesem Wege nicht, ein reines Produkt zu gewinnen. Deshalb wurde wieder mit Wasser verdünnt und JK zugefügt. So wurden noch 3 g der violette Nadeln darstellenden J-Verbindung erhalten.

Von dem salzsauren Salz wurde zunächst eine Cl-Bestimmung (durch Erhitzen mit Kalk im offenen Rohr) durchgeführt: 0,1414 g Subst.

Gef.: 0,0974 g AgCl

Ber.: 17,15% Cl Gef.: 17,03% Cl
(berechnet auf 2 HCl).

Durch Versetzen der warmen, alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid wurde das Platindoppelsalz in roten Nadeln erhalten.

Eine Analyse der im Toluolbad getrockneten Substanz ergab:

Angew.: 0,1950 g Subst.
Gef.: 0,0498 g Pt.
Ber. (für $C_{23}H_{23}N_3 . H_2PtCl_6$): 25,97% Pt.
Gef.: 25,54% Pt.

Da eine Wiederholung der Analyse den gleichen, für eine Pt-Bestimmung viel zu grossen Fehler ergab, wurde das Pt-Salz noch einmal dargestellt.

Die Analyse ergab diesmal sogar nur 16,80% Pt. Da es demnach wahrscheinlich erschien, dass bei der Darstellung eine zu geringe Menge Platinchloridlösung angewendet worden war, wurden bei einer erneuten Darstellung 0,3 g salzsaures Salz in alkoholischer Lösung in eine warme Lösung von 0,6 g $PtCl_4$ einfliessen gelassen.

Das Pt-Doppelsalz wurde wieder im Toluolbade getrocknet und das Pt bestimmt.

Ang.: 0,1766 g Subst.
Gef.: 0,0413 g Pt.
Ber.: 25,97% Pt. Gef.: 23,39% Pt.

Diese grossen Unterschiede in den für den Platingehalt gefundenen Zahlen legen die Wahrscheinlichkeit nahe, dass neben $C_{23}H_{23}N_3 \cdot H_2PtCl_6$ auch $(C_{23}H_{25}N_3)_2H_2PtCl_6$ (17,86% Pt) in je nach den Bedingungen wechselnder Menge entsteht.

Zur Darstellung des Pikrates wurden hierauf 0,5 g reines salzsaures Salz in verdünntem Alkohol gelöst und mit Na-pikrat in verdünnt alkoholischer Lösung schwach erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisierten etwas dunk-

ler als das salzsaure Salz gefärbte Nadeln, die im Toluolbade getrocknet wurden.

Analysen: Ang.: 0,1943 g Subst.
Gef.: 0,4234 g CO_2 0,0858 g H_2O
Ber.: 61,05 % C Gef.: 59,43 % C
4,56 % H „ 4,94 % C
Ang.: 0,1396 g Subst.
Gef.: 0,3036 g CO_2 0,0593 g H_2O
Ber.: 61,05 % C Gef.: 59,31 % H
4,56 % H „ 4,75 % H
(Berechnet auf $C_{23}H_{23}N_3 \cdot C_6H_3O(NO_3)_3$)

Also übereinstimmende Resultate, der Gehalt an H entsprechend, aber über 1% C zu wenig.

Wie später bei der Analyse der Base gezeigt werden wird, ist dieses Resultat wohl auch auf unvollständiges Verbrennen der Base zurückzuführen.

Zu bemerken wäre vielleicht noch, dass bei der Hofmannschen Analyse des Pikrates von Chrysanilin trotz des Trocknens bei 100° Krystallwasser angenommen wird.

Darstellung der Base und Analyse derselben.

Zum Zwecke der Darstellung der Base wurde die Jodverbindung in verdünntem Alkohol gelöst, filtriert und mit Ammoniak versetzt, die gelbe Fällung wurde aus Alkohol, in dem die Base sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert. Die heisse alkoholische Lösung wurde bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzt, worauf die Base sehr schön in concentrisch angeordneten Nädelchen herauskam.

Später, als die ersten Analysen keine Resultate ergaben, wurde die Base, um Wasser gänzlich auszuschliessen, nochmals aus wasserfreiem Benzol umkrystallisiert. F. P. (Normal-Thermometer) 229—230°.

Für die Analysen wurde die Substanz im Xylolbade 2 Stunden getrocknet.

Die nun ausgeführten Analysen wurden zunächst auf gewöhnliche Weise, unter Mischen der Substanz mit feinem, später auch mit geschlemmten CuO durchgeführt. Der Gehalt an H wurde hierbei immer entsprechend gefunden, C dagegen immer um mehr als 1% zu wenig.

Eine nun durchgeführte N-Bestimmung ergab ein stimmendes Resultat: 0,1394 g Subst.

15,3 ccm N p = 741 mm 19^0.

Ber.: 12,32% N Gef.: 12,31% N.

Die Vermutung, dass vielleicht der am N gebundene C nicht vollständig verbrenne, sondern Graphitkohle liefere, veranlasste zu dem Versuch, die Bestimmung im Platinschiffchen durchzuführen. Es ergab sich wirklich, auch bei stärkstem Glühen, ein wägbarer Rückstand, der auf CO_2 umgerechnet das Resultat 80,3% C statt, wie die Theorie fordert, 80,9% C, lieferte.

Der Rückstand verschwand bei direktem Glühen in der Flamme.

Nachdem auf diesem Wege festgestellt war, dass die Substanz rein, und der Mangel einer stimmenden Analyse nur auf die angewendete Methode zurückzuführen war, wurde versucht, den C-Gehalt nach Messinger zu bestimmen.

Die genau nach den Litteraturangaben durchgeführten Bestimmungen ergaben den Uebelstand, dass die in einem Wägegläschen von vorgeschriebener Grösse in die H_2SO_4 gebrachte Substanz erst nach einigem Erwärmen plötzlich aus dem Gläschen herausgetrieben wurde und auf der Oberfläche schwimmend zum Teil sublimierte, wodurch der Gehalt an C ebenfalls wieder um mehr als 1% zu wenig gefunden wurde.

Eine Substanz, die nun endlich eine richtige Kohlenwasserstoffbestimmung einer die Base enthaltenden Verbindung lieferte, wurde in dem Nitrat gefunden.

0,4 g Base wurden in verdünnter HNO_3 gelöst, erwärmt und Alkohol zugegeben, erst nach Hinzufügung von viel Aether trat Trübung und Krystallisation ein.

Nach mehrmaligem Lösen in absol. Alkohol und Versetzen mit viel absol. Aether in der Hitze wurden so 0,2 g prächtige, braunrote Säulen mit grünem Reflex erhalten.

Analysen: 0,1320 g Subst.

0,3301 g CO_2 0,0770 g H_2O

Ber.: 68,32 % C Gef.: 68,2 % C

5,9 % H „ 6,5 % H

Ang.: 0,1273 g Subst.

16,6 ccm, p = 742 mm, 24°.

Ber.: 13,86% N Gef.: 14,19% N.

Das Nitrat ist verhältnismässig leicht löslich, eine Eigenschaft, die sonst die Nitrate der Acridinderivate nicht zeigen.

Um Umwandlungsprodukte des Chrysanilinderivates zu erhalten, wurde nun noch 1 g Base mit 8 ccm conc. HCl im zugeschmolzenen Rohr 3¼ Stunden im Bombenofen auf 140° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte eine grüne Flamme, dass CH_3Cl abgespalten worden war.

Eine Probe der dunkelbraunen Lösung wurde mit KOH versetzt und filtriert, auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure fielen wenige braune Flocken aus.

Das Unlösliche zeigt mit Säuren etwas andere Farbenreaktionen, als die Base, nähert sich in seinen Eigenschaften mehr dem Chrysanilin und ist demnach vielleicht ein Gemenge von Di- und Trimethyldiamidophenyl-

acridin. Tatsächlich war auf Zusatz von KOH etwas Dimethylanilin zu riechen.

Die wieder zugeschmolzene Röhre wurde nun nochmals $2^1/_4$ Stunden auf 180—200° erhitzt.

Der Druck erwiess sich beim Oeffnen stärker, als das erste mal und es entwich auch mehr CH_3Cl.

Nun wurde die ganze Menge mit KOH behandelt.

Der Rückstand war braun und amorph. Das Filtrat wurde erwärmt, schwach essigsauer gemacht und schied langsam wenige braune Flocken ab.

Man erhält also auf diesem Wege ein wenig eines in Alkali schwach gelblich löslichen Produktes, das in H_2SO_4 schwach gelb, in Aether gelb, in beiden mit stark grüner Fluorescenz löslich ist, und aus der alkalischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure in braunen Flocken ausgefällt werden kann.

Für eine Analyse war die Menge nicht hinreichend.

Vorliegende Arbeit wurde am hiesigen kgl. chemischen Universitätsinstitut im Privatlaboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer angefertigt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung und das wohlwollende Interesse, das er meinen Studien jederzeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Curriculum vitae.

Edgar Schmidt, evangelischer Religion A. C., österreichischer Staatsangehöriger, geboren in Wien am 26. Dezember 1878 als Sohn des Kaufmanns Eduard Schmidt und seiner Gemahlin Johanna, geborenen Fischer, absolvierte eine zweiklassige Handelsschule, unterzog sich nach privater Vorbereitung der Aufnahmsprüfung in die VIII. Klasse des Niederösterreichischen Landes-Real- und Obergymnasium in Stockerau, an welchem er auch die Maturitätsprüfung ablegte. Nach Ableistung des Einjährig-Freiwilligen Präsenzdienstes studierte er an den Universitäten in Wien, München und Erlangen Chemie und unterzog sich nach Anfertigung vorliegender Arbeit dem mündlichen Doktorexamen.